

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 10 908 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 10 908.6
㉔ Anmeldetag: 20. 3. 96
㉕ Offenlegungstag: 25. 9. 97

⑤① Int. Cl.⁸:
C 07 D 233/06
C 07 D 233/20
C 07 D 233/42
C 07 D 249/08
C 07 F 5/04
C 07 F 9/09
C 07 F 15/00
C 07 F 5/06
// B01J 31/22

DE 196 10 908 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Herrmann, Wolfgang A., Prof. Dr., 85354 Freising,
DE; Köcher, Christian, 80805 München, DE; Gooßen,
Lukas, 80798 München, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Carbene

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von heterocyclischen Carbenen durch Umsetzung von Azoliumsalzen mit einem Deprotonierungsreagenz in reinem flüssigen Ammoniak oder in reinem organischen Amin oder einer Mischung aus flüssigem Ammoniak oder einem organischen Amin und einem organischen polar-aprotischen Lösungsmittel. Dieses Verfahren ermöglicht die Darstellung einer Vielzahl insbesondere temperaturempfindlicher Carbene unter milden Reaktionsbedingungen bei Temperaturen von -75 bis 0°C.

DE 196 10 908 A 1

Heterocyclische Carbene haben sich in jüngster Zeit als Komplexliganden für unterschiedlichste Metalle bewährt, wobei die entsprechenden Metallkomplexe durch hohe thermische und chemische Stabilität gekennzeichnet sind und über sehr gute Katalysatoreigenschaften in der Homogenkatalyse verschiedener Reaktionen aufweisen.

Metallkomplexe von Metallen der 8., 9. und 10. Gruppe des Periodensystems, die heterocyclische Mono- oder Dicarbene als Liganden enthalten, sind beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 44 47 066.5 als geeignete Katalysatoren für Reaktionen beschrieben, die zum Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Silicium-Bindungen führen. In der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 44 47 067.3 werden ferner Kobalt- oder Rhodium-Komplexverbindungen mit heterocyclischen Mono- oder Dicarben-Liganden als Katalysatoren für die Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen zu Aldehyden eingesetzt.

Gemäß der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 44 47 068.1 ist auch die Herstellung aromatischer Olefine aus Halogenaromaten und Olefinen über eine sogenannte Heck-Reaktion in Gegenwart von Palladium-Komplexverbindungen als Katalysatoren möglich, die als Liganden heterocyclische Carbene enthalten.

Aus der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 44 47 070.3 ist es ferner bekannt, Komplexverbindungen der Lanthanoide, die heterocyclische Carbene als Komplexliganden aufweisen, als Katalysatoren für Reaktionen zu verwenden, die durch Lewis-Säuren katalysiert werden, z. B. für die Herstellung von Polyactiden, sowie für verschiedene CH-, CC-, C-Si- und NC-Verknüpfungsreaktionen.

Metallkomplexe von heterocyclischen Carbenen besitzen somit ein breites katalytisches Anwendungsspektrum; der Synthese dieser Komplexe kommt daher eine hohe Bedeutung zu. Hierbei ist man häufig auf die freien heterocyclischen Carbene angewiesen, deren Herstellung bisher jedoch an sehr spezielle Reaktionsbedingungen gebunden ist, die die Vielfalt der als Ausgangsmaterial in Betracht kommenden Stoffklassen stark einschränken. Somit ist nach den bekannten Syntheseverfahren bisher nur eine vergleichsweise kleine Auswahl von heterocyclischen Carbenen zugänglich, insbesondere das 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden und das 1,3-Bis(adamantyl)imidazolin-2-yliden.

Das in J.Am.Chem.Soc. 1991, 113, S. 361—63 beschriebene Herstellungsverfahren für freie heterocyclische Carbene vom Imidazolytyp besteht darin, daß ein Imidazoliumsalz mit einem Deprotonierungsreagenz in einem polar-aprotischen Lösungsmittel bei höheren Temperaturen umgesetzt wird.

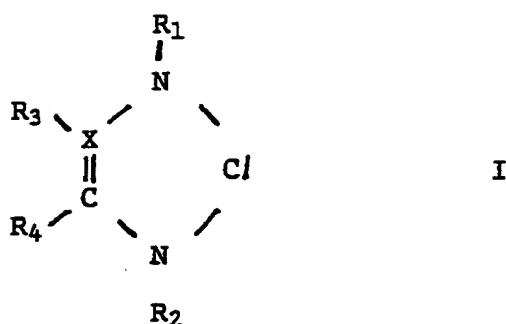
Als Deprotonierungsreagenz wird dabei Natriumhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen von Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Kalium-tert-butylat eingesetzt; als polaraprotisches Lösungsmittel findet Tetrahydrofuran (THF) Verwendung.

Die Aufarbeitung eines so hergestellten freien Carbens erfolgt üblicherweise, indem man die ausgefallenen Salze abfiltriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und den das Carben enthaltenden Rückstand im Hochvakuum bei relativ hohen Temperaturen destilliert oder sublimiert. Diese Verfahrensweise hat den Nachteil, daß die häufig temperaturempfindlichen freien Carbene bei der Reinigung einer thermischen Belastung ausgesetzt sind, die zur Bildung von Folgeprodukten und damit zu Ausbeuteverlusten führt. Außerdem ist aus Gründen der Löslichkeit und/oder Flüchtigkeit nur eine sehr kleine Auswahl an Carbenen in guter Ausbeute und in reiner Form zugänglich, insbesondere bei öligen Imidazoliumsalzen und deren Carben-Produkten. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß bei der bekannten Verfahrensweise die Deprotonierungsgeschwindigkeit mit den üblicherweise verwendeten Reagenzien und Solvenzien gering ist, insbesondere bei nicht so hohen Temperaturen, die für die Haltbarkeit der entstehenden Carbene wünschenswert sind. Wendet man die eigentlich erforderlichen höheren Temperaturen für die Deprotonierung an, so zersetzen sich die entstehenden Carbene schon bei Raumtemperatur ganz oder teilweise. Ferner kommt hinzu, daß die meisten polar-aprotischen Lösungsmittel wie DMSO oder Acetonitril nur mit einem erheblichen apparativen und finanziellen Aufwand wasserfrei zu erhalten sind. Den verwendeten Lösungsmitteln sind außerdem Grenzen bezüglich ihrer Acidität gesetzt; so ist Nitromethan aufgrund seiner relativ hohen Acidität als Lösungsmittel bereits ungeeignet, obwohl es gute Lösungseigenschaften für die Azoliumsalze aufweist.

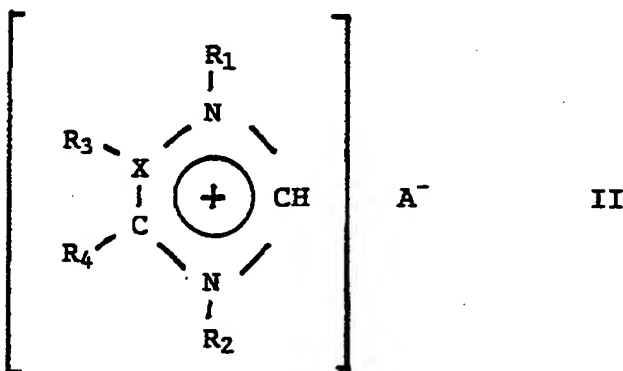
Auch die vergleichsweise hohen Siedepunkte der meisten polar-aprotischen Lösungsmittel (z. B. 189°C für DMSO) wirken sich in der Form nachteilig aus, daß die einzelnen Reaktionskomponenten nicht vollständig voneinander getrennt werden können. Dies führt ebenfalls zur Ausbeuteminderung und zur Bildung von unreinen Produkten. Besonders nachteilig ist diese Vorgehensweise dann, wenn man in guten Ausbeuten Metallkomplex-Folgeprodukte herstellen will, d. h. das freie Carben aus dem Imidazoliumsalz herstellen und im Eintopfverfahren mit metallhaltigen Komponenten (z. B. Metallhalogenide und -acetylacetonate) zu Metallcarben-Komplexen umsetzen möchte.

Es bestand daher die Aufgabe, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von freien heterocyclischen Carbenen zur Verfügung zu stellen, mit dem die genannten vielfältigen Nachteile bekannter Verfahren vermieden werden und eine Darstellung der Carbene auf einfache Weise mit hohem Umsatz und hoher Selektivität möglich ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Carbene der allgemeinen Formel I



worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, geradkettige, verzweigte oder cyclische, unsubstituierte oder substituierte C_1 – C_{10} -Alkyl, C_2 – C_5 -Alkyliden-, C_2 – C_5 -Alkylidin-, C_7 – C_{19} -Aralkyl- oder C_6 – C_{14} -Arylreste bedeuten, R^3 und R^4 auch für Wasserstoff stehen können oder gemeinsam anellierte, substituierte oder unsubstituierte Reste mit 3–7 Kohlenstoffatomen bilden, X für Kohlenstoff oder für Stickstoff steht, wobei R^3 entfällt, wenn X Stickstoff bedeutet, durch Umsetzung von Azoliumsalzen der allgemeinen Formel II



worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die für die allgemeine Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen und A^- für Halogenid-, Pseudohalogenid-, Borat-, Phosphat-, Carboxylat und Metallkomplex-Ionen steht, mit einem Deprotonierungsreagenz in reinem flüssigen Ammoniak oder in reinem organischen Amin oder in einer Mischung aus flüssigem Ammoniak oder einem organischen Amin und einem organischen polar-aprotischen Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Deprotonierung von Azoliumsalzen der allgemeinen Formel II unter überraschend milden Reaktionsbedingungen. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von -75 bis 0°C , bevorzugt im Bereich von -50 bis -20°C und insbesondere bei -50 bis -30°C . Hierbei ist von entscheidender Bedeutung, daß als Lösungsmittel für die Umsetzung reiner flüssiger Ammoniak oder ein reines organisches Amin oder eine Mischung aus flüssigem Ammoniak oder einem organischen Amin und einem organischen polar-aprotischen Lösungsmittel verwendet wird. Wird reiner flüssiger Ammoniak eingesetzt, so liegt die Reaktionstemperatur bei -75 bis -35°C .

Als organisches polar-aprotisches Lösungsmittel ist beispielsweise Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril einsetzbar, wobei das Volumenverhältnis von Ammoniak oder organischem Amin zum polar-aprotischen Lösungsmittel 1 : 0,01 bis 1 : 100, bevorzugt 1 : 0,1 bis 1 : 10 und insbesondere 1 : 0,2 beträgt. Als organische Amine können bei der Reaktionstemperatur flüssige, primäre C_1 – C_4 -Alkylamine, insbesondere Methyl- oder Ethylamin eingesetzt werden.

Als Deprotonierungsreagenzien werden starke Basen wie Metallhydride, Metallamide, Metallalkoholate, Metallcarboxylate, Carbonylmetallate oder Hydrido(carbonyl)metallate verwendet. Bevorzugt kommen Alkalimetallhydride wie Natriumhydrid oder Alkalimetallamide wie Kaliumamid zur Anwendung. Bezogen auf das zu deprotonierende Azoliumsalz der allgemeinen Verbindung II wird das Deprotonierungsreagenz in mindestens stöchiometrischer Menge, bevorzugt mit 10%igem molaren Überschuß eingesetzt.

Die Umsetzung der Azoliumsalze der allgemeinen Formel II mit dem Deprotonierungsreagenz erfolgt unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durch Zugabe des Deprotonierungsreagenzes zu der Lösung des Azoliumsalzes in reinem Ammoniak, in reinem organischen Amin oder in einer Mischung aus Ammoniak oder einem organischen Amin und dem organischen polar-aprotischen Lösungsmittel. Die Reaktion verläuft mit hoher Geschwindigkeit und ist oft nach wenigen Minuten im wesentlichen beendet. Es empfiehlt sich jedoch zur Vervollständigung der Reaktion Umsetzungszeiten von bis zu einer Stunde einzuhalten. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird zur Abtrennung der ausgefallenen Metallsalze zunächst abfiltriert. Die filtrierte Lösung des freien Carbens kann ohne weitere Aufarbeitung für Folgereaktionen, beispielsweise die Metallkomplexbildung, eingesetzt werden. Bei Durchführung der Deprotonierung in einer Mischung aus Ammoniak oder einem organi-

schen Amin und einem polar-aprotischen Lösungsmittel wird gegebenenfalls vor der Weiterverarbeitung des Carbens der Ammoniak bzw. das organische Amin durch Abdampfen entfernt. Ferner werden anschließend gegebenenfalls noch in geringen Mengen anwesende Metallsalze durch Filtrieren oder Dekantieren, zweckmäßigerweise unter Temperaturniedrigung, vollständig abgetrennt.

- 5 Soll das freie Carben in Reinsubstanz, d. h. lösungsmittelfrei isoliert werden, so wird das polar-aprotische Lösungsmittel und/oder das organische Amin unter vermindertem Druck entfernt. Dies ist auf schonende Weise bei nicht zu hohen Temperaturen möglich, weil die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Lösungsmittel relativ niedrige Siedepunkte aufweisen.

- 10 Wird die Deprotonierung in reinem Ammoniak durchgeführt, so kann dieser aus dem Reaktionssystem leicht vollständig entfernt werden, entweder durch Temperaturerhöhung über den Siedepunkt oder bei sehr tiefen Temperaturen im Bereich von -50 bis -100°C durch Verminderung des Druckes, gegebenenfalls nach der Technik der Vakuum-Gefriertrocknung.

- 15 Flüssiger Ammoniak besitzt den Vorteil, sich mit vielen organischen Lösungsmitteln unbegrenzt zu mischen, er hat ein hohes Lösungsvermögen für organische Salze, aromatische Verbindungen und polare funktionale Gruppen und ist protoneninaktiv. Die als Edukte eingesetzten Azoliumsalze lösen sich in reinem Ammoniak und in Mischungen aus Ammoniak und einem polar-aprotischen Lösungsmittel besser als in dem organischen polar-aprotischen Lösungsmittel alleine.

- 20 Ein weiterer Vorteil von flüssigem Ammoniak oder dessen Lösungen mit organischen polar-aprotischen Lösungsmitteln besteht darin, daß auf einfache Weise Wasserfreiheit erreicht werden kann, was für die Stabilität der resultierenden Carbene von besonderer Wichtigkeit ist. Überraschenderweise sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten heterocyclischen Carbene inert gegenüber Ammoniak.

Zudem ist Ammoniak ein besonders kostengünstiges und ungefährliches Lösungsmittel, das nicht unbedingt recycelt werden muß.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf eine Vielzahl von Azoliumsalzen anwendbar, die durch die allgemeine Formel II dargestellt werden, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, geradkettige, verzweigte oder cyclische, unsubstituierte oder substituierte C_1-C_{10} , bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl, C_2-C_5 , bevorzugt C_2-C_4 -Alkyliden-, C_2-C_5 , bevorzugt C_2-C_4 -Alkylidin-, C_7-C_{19} , bevorzugt C_7-C_{10} -Aralkyl- oder C_6-C_{14} -Arylreste, bevorzugt einen Phenylrest bedeuten, R^3 und R^4 auch für Wasserstoff stehen können, oder gemeinsam anellierte, substituierte oder unsubstituierte Reste mit 3-7, bevorzugt 4 Kohlenstoffatomen bilden, X für Kohlenstoff oder für Stickstoff steht, wobei R^3 entfällt, wenn X Stickstoff bedeutet.

- 30 Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können jeweils einen oder mehrere Substituenten enthalten, wie Amin-, Nitro-, Nitril-, Isonitril-, Ether-, Alkohol-, Aldehyd- oder Ketongruppen, Carbonsäurederivate, insbesondere Ester oder Amide, halogenierte, insbesondere fluorierte oder perfluorierte Kohlenwasserstoff-Reste, Kohlenhydrat-, Phosphan-, Phosphanoxid-, Phosphansulfid-, Phospholreste, Phosphitderivate, aliphatische oder aromatische Sulfonsäurederivate, deren Salze, Ester oder Amide, Silylfunktionen, Borylgruppen oder heterocyclische Substituenten. Bevorzugt weist einer der beiden Reste R^1 oder R^2 einen heterocyclischen Substituenten wie einen Pyridinring oder Azoliumsalze auf.

- 35 Die Anionen A in der allgemeinen Formel II stehen bevorzugt für ein Tetraphenylborat-, Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Acetat-, Tetracarbonylcobaltat-, Hexafluoroferrat(III)-, Tetrachloroferrat(III)-, Tetrachloroaluminat- oder Tetrachloropalladat(II)-Ion.

- 40 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Darstellung einer Vielzahl bisher unbekannter freier Carbene in hoher Ausbeute und Reinheit bei sehr kurzen Reaktionszeiten. Dies ist zum einen auf die große konstitutionelle Vielfalt verfügbarer Azoliumsalze der allgemeinen Formel II zurückzuführen und zum anderen auf die milden und effizienten Deprotonierungsbedingungen, welche überraschend durch die eingesetzten Lösungsmittel möglich werden. Besonders bewährt hat sich das erfindungsgemäße Verfahren daher zur Herstellung thermisch empfindlicher Carbene. Auch chirale und immobilisierte Carbene sind auf diesem Weg erstmals zugänglich. Aufgrund der einfachen Reaktionsführung eignet sich das Verfahren auch für eine technische Anwendung.

- 45 Angesichts der Tatsache, daß die heterocyclischen Carbene der Formel I wasserempfindlich sind und Ammoniak wasserähnliche Eigenschaften aufweist, ist es für den Fachmann überraschend, daß die freien heterocyclischen Carbene gegenüber Ammoniak völlig stabil sind und daß für die Azoliumsalze der Formel II so hohe Deprotonierungsgeschwindigkeiten gefunden werden.

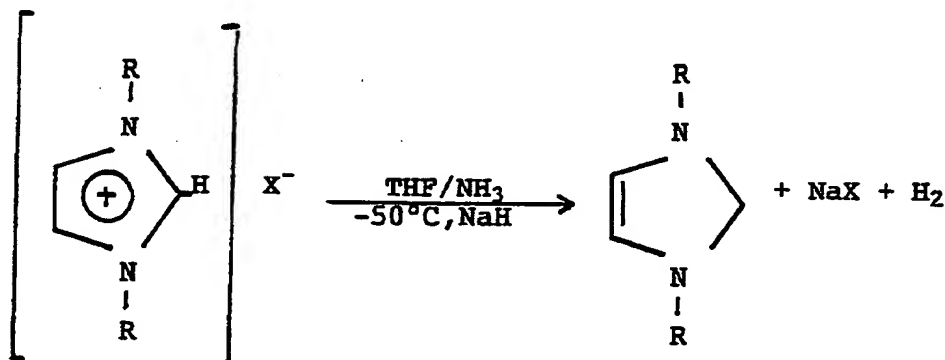
55

60

65

Beispiele

Allgemeines Beispiel zur Darstellung von 1,3-disubstituierten Imidazolin-2-ylidenen gemäß der nachfolgenden Gleichung



Die Apparatur zur Herstellung der temperatur-, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Imidazolin-2-ylidene besteht aus einem Kondensationsgefäß mit Gaseinleitungsrohr und Überdruckventil zur Trocknung und Reinigung des Ammoniaks sowie aus einem gradierten Reaktionsgefäß, welches mit Trockeneiskühler und weiteren Vorrichtungen zur Zugabe bzw. Entnahme von Lösungsmitteln, Lösungen und Feststoffen ausgestattet ist. Das Kondensationsgefäß und das eigentliche Reaktionsgefäß sind miteinander über eine Kondensationsbrücke mit zwei Hähnen oder einer anderen vakuumfesten Leitung verbunden.

Im Reaktionsgefäß werden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 10 mmol eines Azoliumsalses in 15 ml eines polar-aprotischen Lösungsmittels wie THF vorgelegt. Bei etwa -70°C werden unter Vakuum 75 ml Ammoniak (Reinheit 99,8%) in das Kondensationsgefäß einkondensiert, welches etwa 2 g Kalium enthält. Dabei bildet sich eine tiefblaue Lösung.

Anschließend wird unter Vakuum der Ammoniak über die Kondensationsbrücke in das eigentliche Reaktionsgefäß kondensiert. Dieses Gefäß enthält die Suspension des zu deprotonierenden Imidazoliumsalses in THF. Dazu wird das Kondensationsgefäß leicht erwärmt, während das Reaktionsgefäß sowie der Trockeneiskühler mittels Trockeneis/Aceton auf etwa -70°C gekühlt werden. Danach wird mit Inertgas ein Druckausgleich in der Apparatur vorgenommen.

Nun werden unter Inertgasatmosphäre 11 mmol vom Deprotonierungsreagenz NaH zugegeben und die Kühlung unter dem Reaktionsgefäß entfernt. Vorteilhafterweise verwendet man granuliertes NaH. Innerhalb einer Stunde bildet sich eine klare farblose, zuweilen etwas gelbliche Lösung. Nach beendeter Reaktion läßt man den Ammoniak bei Normaldruck verdampfen oder kondensiert ihn unter vermindertem Druck in das Kondensationsgefäß oder in Kühlfallen. Nachdem der Ammoniak vollständig aus dem Reaktionsgefäß entfernt ist, füllt man die entstandene THF-Lösung des heterocyclischen Carbens mit THF oder Toluol zur Abtrennung des entstandenen Natriumhalogenids auf ein Gesamtvolumen von 30 ml auf und filtriert. Die so erzeugten Carben-Lösungen sind spektroskopisch rein und können ohne weitere Reinigung in Folgereaktionen umgesetzt werden.

Bei den nachfolgenden Beispielen ist zunächst die Darstellung der entsprechenden Imidazoliumsalse beschrieben. Die freien Carbene werden daraus nach obenstehender Gleichung erzeugt. Die Charakterisierung erfolgt durch Umsetzung der freien Carbene mit geeigneten Übergangsmetallvorstufen zu Übergangsmetall-Carben-Komplexen und/oder durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie der freien Carbene sowie der Oxidationsprodukte nach Umsetzung der freien Carbene mit elementarem Schwefel.

Beispiel 1

1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (1)

A) Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-diodid (1a)

21,3 ml (267 mmol) N-Methylimidazol werden in 150 ml Isopropanol gelöst. Nach der Zugabe von 17,3 ml (280 mmol) Methyljodid wird 8 Stunden lang zur Siedetemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung 12 Stunden lang zum Kristallisieren stehengelassen. Das kristalline 1,3-Dimethylimidazolium-jodid (1a) wird abfiltriert und mit je 50 ml Diethylether und THF gewaschen. Ausbeute: 57 g (96%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):

8,97 (s, NCHN); 7,10 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3,46 (s, CH_3);

^{13}C -NMR (100,6 Mhz, CDCl_3 , ppm):

134,7 (s, NCHN); 121,85 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 35,29 (s, CH_3).

B) Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (1)

10 mmol 1,3-Dimethylimidazolium-iodid (1a) werden gemäß dem allgemeinen Beispiel in 75 ml NH_3/THF 15 ml THF mittels 11 mmol NaH deprotoniert. Nach Entfernen des Ammoniaks unter vermindertem Druck erhält man eine farblose, spektroskopisch reine Lösung von 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (1) in THF, die zur Entfernung des Natriumiodids mit Toluol auf ein Gesamtvolumen von 40 ml aufgefüllt und anschließend filtriert wird. Das Filtrat wird ohne weitere Reinigung zur Komplexsynthese eingesetzt.

^{13}C -NMR (100 MHz, THF, d_6 -THF-inlet, δ in ppm):
215,1 (s, NCN); 120,6 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 36,2 (s, CH_3).

C) Darstellung von Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)rhodium(I)

247 mg (0,5 mmol) Bis[(μ -chloro)(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium] werden bei Raumtemperatur in 20 ml absolutem THF gelöst und mit 192 mg (1 mmol) 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden versetzt. Man rührt weitere 15 min bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und reinigt den Rückstand durch Waschen mit 10 ml Diethylether. Ausbeute 310 mg (91%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{Rh}$) (in Gew.-%):

berechnet:

C 45,57; H 5,88; N 8,17;

gefunden:

C 45,63; H 5,98; N 8,35.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 20° C, δ in ppm):
6,8 (s, 2H, CHCH); 4,1 (s, 6H, NCH_3), 5,0 (2H); 3,3 (2H); 2,4 (4H); 1,9 (4H) (Cyclooctadien).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):
182,6 (d, NCN , $^1\text{J}(\text{C}-\text{Rh}) = 50 \text{ Hz}$); 121,9 (CH_2CH_2); 37,6 (NCH_3); 98,5; 67,7; 33,0; 28,9 (Cyclooctadien).

Beispiel 2

1,1'-(1,2-Ethylen)-3,3'-dimethyldiimidazolin-2,2'-diyliden (2)

A) Darstellung von 1,1'-(1,2-Ethylen)-3,3'-dimethyldiimidazolium-dibromid (2a)

5 ml (58 mmol) 1,2-Dibromethan, 9,25 ml (116 mmol) N-Methylimidazol und 10 ml Methanol als Lösungsmittel werden 2 Stunden auf eine Temperatur von 80° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält 18,5 g (92%) eines weißen Feststoffs, der das gewünschte Produkt (2a) darstellt.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):
9,29 (NCHN); 7,77 (CHCH); 4,77 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3,85 (NCH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):
137,1 (NCHN); 123,7; 122,8 (CHCH); 48,2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 36,0 (NCH_3).

B) Darstellung von 1,1'-(1,2-Ethylen)-3,3'-dimethyldiimidazolin-2,2'-diyliden (2)

Gemäß dem allgemeinen Beispiel werden 10 mmol des Diimidazolium-Salzes (2a) mit 22 mmol NaH in NH_3/THF im Volumenverhältnis 5 : 1 deprotoniert. Nach Entfernen des Ammoniaks erhält man eine spektroskopisch reine Lösung des Dicarbens in THF.

^{13}C -NMR (100 MHz, THF, 10° C, δ in ppm):
215,9 (NCN); 120,3; 119,7 (NCHCHN); 52,7 (CH_2N); 37,7 (NCH_3).

C) Darstellung von

[1,1'-(1,2-Ethylen)-3,3'-dimethyldiimidazolin-2,2'-diyliden]bis[chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)]

247 mg (0,5 mmol) Bis[(μ -chloro)(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium] werden bei Raumtemperatur in 20 ml absolutem THF gelöst und mit 190 mg (1 mmol) 1,1'-(1,2-Ethylen)-3,3'-dimethyldiimidazolin-2,2'-diyliden (2) versetzt. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und reinigt das Produkt durch Waschen mit 10 ml Diethylether. Das Produkt wird in 10 ml Methylenchlorid gelöst und mit 20 ml Pentan überschichtet. Die Lösungsmittelmischung wird von den resultierenden Kristallen abdekantiert, und die Kristalle werden unter vermindertem Druck getrocknet. Die hellgelben Kristalle sind gut in Chloroform und Methylenchlorid löslich. Ausbeute: 80 mg (18%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 20° C, δ in ppm):

6,85 (d, 2H, J = 1,9 Hz), 6,47 (d, 2H, J = 1,9 Hz, NCH), 4,01 (s, 6H, NCH₃), 4,73 (m, 4H, CH₂CH₂), 3,34 (m, 4H); 3,22 (m, 4H); 2,44 (m, 4H); 2,00 (m, 4H); 5,17 (m, 4H); 4,98 (m, 4H, Cyclooctadien).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20°C, δ in ppm):

181,3 (d, ¹J(C-Rh) = 50,5 Hz, NCN); 123,9; 120,6 (NCH); 37,8 (NCH₃); 50,9 (CH₂CH₂), 69,2 (d, ¹J(C-Rh) = 14,6 Hz), 67,8 (d, ¹J(C-Rh) = 14,5 Hz); 29,5; 28,4 (Cyclooctadien). 5

Elementaranalyse (C₂₆H₂₈Cl₂N₄Rh₂·CH₂Cl₂) (in Gew.-%):

berechnet:

C 42,21; H 5,25; N 7,29; 10

gefunden:

C 43,02; H 5,41; N 7,31

Beispiel 3

N,N'-1,3-Di(n-hexyl)imidazolin-2-yliden (3)

A) Darstellung von N,N'-1,3-Di(n-hexyl)imidazolium-bromid (3a)

1. Stufe: Darstellung des Kaliumimidazolid C₃H₃N₂K

4 g (100 mmol) Kalium werden zu 100 ml Toluol gegeben und solange auf 80–100°C erwärmt, bis das Kalium zu kleinen Kugeln geschmolzen ist. Man kühlt langsam auf rund 40°C ab, gibt portionsweise 7,5 g (110 mmol) Imidazol zu und erhitzt wieder. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus, und es setzt Gasentwicklung ein. Ist die Zugabe des Imidazols vollständig erfolgt, erhitzt man 2 Stunden auf Siedetemperatur und läßt abkühlen. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 10,3 g (97%) 25

¹H-NMR (400 MHz, 25°C, CDCl₃, δ in ppm):

7,72(s,1), 7,02(s,2). 30

2. Stufe: Darstellung von monoalkyliertem N-(n-Hexyl)imidazol

4 g (37 mmol) Kaliumimidazolid werden in 100 ml Toluol suspendiert. Man gibt 6,0 ml (42 mmol) 1-Bromhexan zu, erhitzt unter Rühren auf 110°C, hält diese Temperatur für 5 Stunden und kühlt dann langsam ab. Das entstandene Kaliumbromid wird abfiltriert und das Toluol teilweise unter vermindertem Druck entfernt. Zurück bleibt das Produkt in Form einer klaren leicht gelblichen Flüssigkeit. Ausbeute: 5,2 g (93%). 35

¹H-NMR (400 MHz, 25°C, CDCl₃, δ in ppm):

7,91(d,2), 7,83(s,1), 3,79(t,2), 1,86(m,2), 1,82(m,2), 1,65(m,2), 1,53(m,2), 1,48(m,3) 40

3. Stufe: Darstellung des dialkylierten N,N'-(1,3-Di(n-hexyl)imidazolium-bromids (3a)

5,2 g (34 mmol) N-(n-Hexyl)imidazol werden in 100 ml Toluol gelöst und mit weiteren 5,6 ml 1-n-Hexylbromid versetzt. Man erhitzt unter Rühren für 3 Stunden auf 110°C und läßt dann abkühlen. Das ölige Produkt entsteht unter Bildung einer zweiten Phase. Das Toluol wird unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 10,0 g (92%). 45

¹H-NMR (400 MHz, 25°C, C₆D₆, δ in ppm):

9,24(s,1), 7,52(s,2), 4,23(t,4), 1,90(m,4), 1,35(m,12), 0,9(m,6). 50

¹³C-NMR (100 MHz, 25°C, C₆D₆, δ in ppm):

137,50, 123,27, 50,42, 31,70, 30,48, 26,31, 23,06, 14,16.

B) Darstellung des N,N'-1,3-Di(n-hexyl)imidazolin-2-ylidens (3)

Die Darstellung erfolgt gemäß dem allgemeinen Beispiel und liefert eine spektroskopisch reine Lösung von 10 mmol N,N'-1,3-Di(n-hexyl)imidazolin-2-yliden in 40 ml THF. 55

C) Darstellung von Pentacarbonyl[1,3-Di(n-hexyl)imidazolin-2-yliden]wolfram

Zu einer Lösung von 1 g (28 mmol) Hexacarbonylwolfram in 50 ml THF werden 3 mmol einer Carben-Lösung des Di-n-Hexylcarbens (freigesetzt nach dem allgemeinen Beispiel aus dem unter Punkt A) dargestellten Salz N,N'-(1,3-Di(n-hexyl)imidazolium-bromid) zugegeben. Es bildet sich ein gelber Feststoff. Ausbeute: 1,31 g (82%). 60

¹³C-NMR (100 MHz, 25°C, C₆D₆, δ in ppm):

198,69, 122,37, 53,22, 31,50, 30,85, 27,61, 23,05, 14,18. 65

D) Darstellung des 1,3-Di(n-hexyl)imidazolin-2-thions

Zu einer Lösung von 0,2 g (5,5 mmol) Schwefelblüte wird eine Carben-Lösung des Di-n-Hexylcarbens (freigesetzt nach der Ammoniakroute aus dem unter Punkt 2 dargestellten Salz N,N'-(1,3-Di(n-hexyl)imidazolium-bromid) zugegeben. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus.
Ausbeute: 1,40 g (95%).

^{13}C -NMR (100 MHz, 25°C, CDCl_3 , δ in ppm):
189,65, 124,21, 52,67, 36,29, 34,03, 31,17, 27,65, 19,12.

Beispiel 4

N,N'-1,3-Di(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)imidazol-2-yliden (4)

A) Darstellung von N,N'-1,3-Di(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)imidazolium-iodid (4a)

Darstellung der monoperfluoralkylierten Ligandenvorstufe N-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)-imidazol

2 g (18,5 mmol) Kaliumimidazolid (vgl. Bsp. 3A) werden in 100 ml Toluol suspendiert. Man gibt 5,2 ml (21 mmol) 1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl-iodid zu, erhitzt unter Rühren für 16 Stunden auf 110°C und kühlt dann langsam ab. Das entstandene Kaliumiodid wird abfiltriert und das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Zurück bleibt das Produkt in Form einer klaren, leicht gelblichen Flüssigkeit.
Ausbeute: 6,0 g (79%).

^1H -NMR (400 MHz, 25°C, CDCl_3 , δ in ppm):
7,86(s,1), 7,67(s,1), 7,09(s,1), 4,42(t,2), 2,72(n,2).

^{13}C -NMR (100 MHz, 25°C, C_6D_6 , δ in ppm):
135,07, 121,27, 118,59, 46,42, 38,78, 36,82, 36,61, 35,85, 33,01, 32,73, 32,19.

Darstellung des zweifach perfluoralkylierten N,N'-(1,3-Di-1H,1H,2H,2H(tridecafluorooctyl)-imidazolium-iodids

6,0 g (14 mmol) N-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)-imidazol werden in 100 ml Toluol gelöst und mit weiteren 3,6 ml (15 mmol) 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctyliodid versetzt. Man erhitzt nun unter Rühren für 12 Stunden auf 110°C und läßt dann abkühlen. Das Toluol wird unter vermindertem Druck entfernt. Beim entstandenen Produkt handelt es sich um zähflüssiges Harz.
Ausbeute: 9,6 g (78%).

^1H -NMR (400 MHz, 25°C, C_6D_6 , δ in ppm):
9,24(s,1), 7,52(s,2), 4,74(t,4), 2,91(m,4).

^{13}C -NMR (100 MHz, 25°C, CDCl_3 , δ in ppm):
138,4, 119,2, 47,5, 39,7, 35,0, 36,8, 36,3, 35,6, 34,1, 32,7, 32,4.

B) Darstellung des N,N'-1,3-Di(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)imidazolin-2-ylidens (4)

Die Darstellung erfolgt aus (4a) gemäß dem allgemeinen Beispiel und ergibt eine Lösung von 10 mmol des freien, spektroskopisch reinen Carbens (4) in 40 ml THF.

^{13}C -NMR (100 MHz, 25°C, THF, δ in ppm):
214,5, 117,5, 67,5, 59,0, 36,9, 36,2, 35,7, 34,2, 32,7, 32,5.

Beispiel 5

1,3-Dicyclohexylimidazolin-2-yliden (5)

A) Darstellung von 1,3-Dicyclohexylimidazolium-chlorid (5a)

In einem 500 ml Rundkolben werden 9,92 g (100 mmol) Cyclohexylamin in 100 ml Toluol vorgelegt. Unter intensivem Rühren werden 30 g (100 mmol) Paraformaldehyd zugegeben. Nach 30 min bei Raumtemperatur wird der Kolben mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt, und es werden weitere 9,92 g (100 mmol) Cyclohexylamin zugegeben. Unter Kühlung und intensivem Rühren werden anschließend langsam 30 ml (100 mmol) einer 3,3 molaren HCl-Lösung zugetropft. Danach wird die Kühlung entfernt, 145 ml (100 mmol) 40%ige wäßrige Glyoxallösung langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 50°C geführt.

Zur Aufarbeitung werden 100 ml Ether und 50 ml gesättigte Natriumcarbonatlösung zugesetzt. Gegebenenfalls wird die sich bildende Emulsion durch Zusatz von etwas Pentan aufgelöst. Die etherische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Ether gewaschen und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit 150 ml Dichlormethan extrahiert, über MgSO_4 getrock-

net und filtriert.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bleibt ein voluminöser Schaum zurück, der mit Ether gewaschen wird und dann zu einem weißen hygroscopischen Pulver zerkleinert werden kann. Ausbeute: 23,5 g (75%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):

10.43 (s, 1H, $\text{N}_2\text{C}-\text{H}$), 7.41 (m, 2H, $\text{C}-\text{H}$), 4.33 (m, 1H, $\text{R}_3\text{C}-\text{H}$), 1.0-2.0 (überlappende Multipletts, 20 H, Cyclohexyl- CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):

134.9 ($\text{N}_2\text{C}-\text{H}$), 119.7 ($\text{C}-\text{H}$), 59.3 ($\text{H}-\text{CR}_3$), 33.1 ($\text{CH}-\text{CH}_2$), 24.5 (2CH_2), 24.2 (CH_2).

Massenspektrum (FAB):

$m/z = 501.4$ ($[\text{M}^+ + \text{M} - \text{Cl}]$, 6.4), 233 ($[\text{M}^+ - \text{Cl}]$, 100).

B) Darstellung von 1,3-Dicyclohexylimidazolin-2-yliden (5)

268 g (10 mmol) 1,3-Dicyclohexylimidazolium-chlorid (5a) werden wie allgemein beschrieben in einem Gemisch aus 20 ml THF und 100 ml NH_3 mit 260 mg (10.8 mmol) NaH deprotoniert. Es bildet sich eine fast farblose Lösung von 1,3-Dicyclohexylimidazolin-yliden (5). Nach Entfernen des Ammoniaks wird mit THF auf 40 ml aufgefüllt und die so erhaltene Lösung ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF, CD_3NO , δ in ppm):

210.1 (C), 115.7 (C=C), 66.8 (N-CH), 59.6 (2CH_2), 34.9 (2CH_2), 25.9 (CH_2).

C) Darstellung von Pentacarbonyl(1,3-dicyclohexylimidazolin-2-yliden)wolfram (5b)

In einem Schlenckrohr werden 880 mg (2.5 mmol) Hexacarbonylwolfram in 10 ml entgastem THF vorgelegt. Unter Rühren werden nun bei Schutzgasatmosphäre 10 ml (2.5 mmol) 0.25 M Carbenlösung (5) zugetropft und das Reaktionsgemisch einige Stunden lang gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und eventuell noch vorhandenes Hexacarbonylwolfram über Nacht bei Raumtemperatur absublimiert.

Der Rückstand wird in Methylenchlorid gelöst und filtriert. Nach Einengen der Mutterlauge kann das Produkt (5b) durch langsames Abkühlen in Form gelber Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 854 mg (61%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):

7.00 (s, 2H, N-CH=), 4.75 (m, 2H, N-CH), 1.98 (m, 4H, CH_2), 1.87 (m, 4H, CH_2), 1.75 (m, 2H, CH_2), 1.45 (m, 8H, CH_2), 1.24 (m, 2H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):

201.5 ($J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 126\text{ Hz}$, W-CO), 197.7 ($J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 126\text{ Hz}$, W-(CO) $_4$), 176.4 ($J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 99\text{ Hz}$, W-CN $_2$), 118.34 (C=C), 61.7 (N-CH), 34.4 ($\text{CH}-\text{CH}_2$), 25.5 (CH_2), 25.1 ($\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$).

Massenspektrum (CI):

$m/z = 556$ ($[\text{M}^+]$, 22), 528 ($[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 6), 233 ($[\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5]$, 100).

Elementaranalyse (in Gew.-%):

berechnet:

C 43.18; H 4.3; N 5.0;

gefunden:

C 43.17; H 4.46; N 5.04

D) Darstellung von Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)(1,3-dicyclohexylimidazolin-2-yliden)rhodium (5c)

In einem Schlenckrohr werden 200 mg (0.4 mmol) Bis($(\mu\text{-chloro})(\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)rhodium] in 5 ml THF vorgelegt. Zu dieser Lösung werden langsam 3.3 ml (0.8 mmol) Carbenlösung (5) zugegeben.

Das Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Durch Zugabe von Pentan wird der Komplex ausgefällt und anschließend mit Pentan gewaschen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck erhält man den Komplex als gelbes Pulver. Ausbeute: 325 mg (85%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):

6.78 (s, 2H, N-CH=), 5.27 (m, 2H, COD-CH), 4.93 (m, 2H, N-CH), 3.23 (m, 2H, COD-CH), 2.31 (m, 4H, COD- CH_2), 1.89 (m, 4H, COD-CH), 1.91-1.15 (überlappende Multipletts, 22H, Cyclohexyl- CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):

180.1 (d, $J(\text{Rh}-^{13}\text{C}) = 51\text{ Hz}$, Rh-CN $_2$), 117.5 (N-CH=), 97.8 (d, $J(\text{Rh}-^{13}\text{C}) = 3\text{ Hz}$, COD-CH), 97.7 (d, $J(\text{Rh}-^{13}\text{C}) = 3\text{ Hz}$, COD-CH), 67.5 (d, $J(\text{Rh}-^{13}\text{C}) = 14\text{ Hz}$, COD-CH), 60.6 (N-CH), 34.5 (COD- CH_2), 34.4 (Cyclohexyl- CH_2), 33.4 (Cyclohexyl- CH_2), 29.2 (COD- CH_2), 26.4 (Cyclohexyl- CH_2), 26.1 (Cyclohexyl- CH_2), 25.7

(Cyclohexyl-CH₂).

Beispiel 6

1-Methyl-3-(2-phenylethyl)imidazolin-2-yliden (6)

A) Darstellung von 1-Methyl-3-(2-phenylethyl)imidazoliumchlorid (6a)

5,0 ml (62,7 mmol) N-Methylimidazol werden zusammen mit 8,23 ml (8,82 g; 62,7 mmol) 1-Chlor-2-phenylethan ohne Zusatz eines Lösungsmittels 18 h lang auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das resultierende 1-Methyl-3-(2-phenylethyl)imidazolium-chlorid (6a) zum Kristallisieren stehen gelassen.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, δ in ppm):8,28 (s, NCHN); 7,0–7,2 (m, 5H, Ph); 6,9 (2H, NCHCHN); 4,32 (2H, NCH), 3,6 (3H, NCH₃), 2,95 (2H, CH₂Ph).¹³C-NMR (100 MHz, D₂O, ppm):137,04 (s, NCHN); 136,11; 135,96; 129,17; 129,00; 127,48; 123,75; 123,66 (Ph–C); 122,43; 122,34 (NCHCHN); 50,91 (NCH₂); 35,82 (s, CH₃); 35,75 (CH₂Ph).

B) Darstellung von 1-Methyl-3-(2-phenylethyl)imidazolin-2-yliden (6)

Gemäß dem allgemeinen Beispiel werden 10 mmol 1-Methyl-3-(2-phenylethyl)imidazolium-chlorid (6a) in einer Mischung aus Ammoniak und THF mittels 11 mmol NaH deprotoniert. Nach Entfernung des Ammoniaks und Filtration der auf 40 ml aufgefüllten THF-Lösung resultiert eine klare, spektroskopisch reine Lösung von 1-Methyl-3-(2-phenylethyl)imidazolin-2-yliden (6).

¹³C-NMR (100 MHz, d₈-THF/THF-inlet, δ in ppm):214,2 (s, NCN); 140,3; 130,0; 129,5; 126,4 (Ph–C); 122,43; 122,34 (NCHCHN); 53,0 (NCH₂); 39,2 (s, CH₃); 37,8 (CH₂Ph).

Beispiel 7

1,2-Bis(2-ethoxyethyl)imidazolin-2-yliden (7)

A) Darstellung von 1-(2-Ethoxyethyl)imidazol (7a)

In einem Schlenckrohr werden 5,5 g (52 mmol) Kaliumimidazolid in 50 ml THF vorgelegt. Unter Rühren werden 7,7 g (50 mmol) 2-Bromethyl-ethylether zugegeben und die Suspension 4 h gerührt, dann leicht erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Durch Destillation im Hochvakuum erhält man 7a als farblose Flüssigkeit. Die Reinheit wurde durch GC–MS überprüft. Dabei wurde nur eine Fraktion beobachtet.

Massenspektrum (GC–MS):

m/z = 140 ([M⁺], 80), 96 ([M⁺ – CH₃CH₂OCH₂ + H], 78), 81 ([M⁺ – CH₃CH₂OCH₂CH₂], 100), 59 (CH₃CH₂OCH₂⁺, 75), 41 (85).

B) Darstellung von 1,2-Bis(2-ethoxyethyl)imidazoliumchlorid (7b)

Zu 4,5 g (39 mmol) 1-(2-Ethoxyethyl)imidazol in 50 ml THF gibt man 7 g (45 mmol) 2-Bromethyl-ethylether und erhitzt 12 h lang unter Rückfluß. Es bildet sich eine zweite flüssige Phase. Nach dem Abkühlen auf 0°C wird das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand dreimal mit THF extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man (7b) (7,2 g, 75%) als ein gelbliches Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm):9,91 (s, 1H, N₂C–H), 7,53 (d, J = 1 Hz, 2H, CH), 4,50 (t, J = 5 Hz, 4H, N–CH₂), 3,74 (t, J = 5 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 3,44 (q, J = 7 Hz, 4H, O–CH₂), 1,08 (t, J = 7 Hz, CH₃).¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ in ppm):136,5 (N₂C–H), 122,5 (NC–H), 67,9 (N–CH₂), 66,4 (NCH₂–CH₂), 49,8 (O–CH₂), 14,7 (CH₃).

Massenspektrum (FAB):

m/z = 505 ([M⁺ + M – Br], 2), 213 ([M⁺ – Br], 100).

C) Darstellung von 1,2-Bis(2-ethoxyethyl)imidazolin-2-yliden (7)

2,93 g (10 mmol) 1,2-Bis(2-ethoxyethyl)imidazolium-chlorid (7b) werden wie zuvor beschrieben in einem Gemisch aus 20 ml THF und 100 ml NH₃ mit 260 mg (10,8 mmol) NaH deprotoniert. Erst nach der Ammoniakzugabe löst sich das gelbe Öl vollständig. Bereits nach 30 min ist die Reaktion beendet. Nach dem Abdampfen des

Ammoniaks wird mit THF auf 40 ml aufgefüllt und die so erhaltene Lösung ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

D) Darstellung von 1,3-Bis(2-ethoxyethyl)imidazolin-2-thion (7c)

In einem Schlenckrohr werden 80 mg (2,5 mmol) Schwefel in 10 ml entgastem THF suspendiert. Unter Rühren werden 10 ml (2,5 mmol) 0,25 M Carbenlösung (7) zuge tropft, und das Reaktionsgemisch eine Stunde lang gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und filtriert. Nach Einengen der Mutterlauge kann das Produkt durch langsames Abkühlen in Form gelber Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 446 mg (84%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

6,75 (s, 2H, N-CH=), 4,16 (t, J = 5,5 Hz, 4H, N-CH₂), 3,63 (t, J = 5,5 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂), 3,39 (q, J = 7 Hz, 4H, O-CH₂), 1,08 (t, J = 7 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

161,2 (C=S), 117,7 (N-CH=), 69,2 (N-CH₂), 66,3 (NCH₂-CH₂), 47,7 (OCH₂), 14,9 (CH₃).

E) Darstellung von Pentacarbonyl[1,3-(2'-ethoxyethyl)imidazolin-2-yliden]wolfram (7d)

In einem Schlenckrohr werden 880 mg (2,5 mmol) Hexacarbonylwolfram in 10 ml entgastem THF vorgelegt. Unter Rühren werden nun bei Schutzgasatmosphäre 10 ml (2,5 mmol) 0,25 M Carbenlösung (7) zuge tropft und das Reaktionsgemisch einige Stunden lang gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das eventuell noch vorhandene Hexacarbonylwolfram über Nacht bei Raumtemperatur absublimiert.

Der Rückstand wird in Methylenchlorid gelöst und filtriert. Nach Einengen der Mutterlauge kann das Produkt durch langsames Abkühlen in Form gelber Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 1,01 g (75%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

7,23 (N-CH=), 4,38 (t, J = 5 Hz, 4H, N-CH₂), 3,69 (t, J = 5 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂), 3,49 (q, J = 7 Hz, 4H, OCH₂), 1,17 (t, J = 7 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

200,7 (J(¹⁸³W-¹³C) = 125 Hz, W-CO), 197,9 (J(¹⁸³W-¹³C) = 125 Hz, W(CO)₄), 178,6 (W-CN₂), 122,2 (N-CH), 70,0 (N-CH₂), 66,8 (N-CH₂-CH₂), 52,7 (OCH₂), 15,0 (CH₃).

Massenspektrum (CI):

m/z = 536 ([M⁺], 6), 508 ([M⁺ - CO], 12), 480 ([M⁺ - 2 CO], 6), 213 ([M⁺ - W(CO)₅], 100).

Elementaranalyse (in Gew.-%):

berechnet:

C 35,84; H 3,79; N 5,22; W 34,28;

gefunden:

C 35,86; H 3,86; N 5,29; W 34,04

Beispiel 8

1-(2'-Diethylamino-ethyl)-3-methylimidazolin-2-yliden (8)

A) Darstellung von 1-(2'-Diethylamino-ethyl)-3-methylimidazolium-chlorid-Hydrochlorid (8a)

Zu 8,6 g (50 mmol) 2-(Diethylamino)ethylchlorid-Hydrochlorid in 50 ml absolutem Ethanol werden 4,9 g (60 mmol) N-Methylimidazol zugesetzt und das Gemisch 12 h unter Rückfluß erhitzt.

Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrfach mit THF gewaschen. Man erhält das Produkt (8a) als ein weißes hygroskopisches Pulver. Ausbeute: 108 g (85%).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ in ppm):

9,56 (s, 1H, C-H), 8,05 (m, 1H, H-C=), 7,79 (m, 1H, =C-H), 4,69 (t, J = 6,5 Hz, 2H, N-CH₂), 3,84 (s, 3H, N-CH₃), 3,52 (t, 2H, J = 6,5 Hz, 2H, CH₂), 3,08 (q, J = 7 Hz, 4H, CH₂), 1,17 (t, J = 7 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ in ppm):

141,8 (C-H), 127,7 (H-C=), 126,4 (=C-H), 53,9 (Imidazol-CH₂), 50,7 (N-CH₂), 47,5 (Imidazol-CH₂-CH₂), 39,9 (Imidazol-CH₃), 12,8 (CH₃).

Massenspektrum (FAB):

m/z = 399 ([M⁺ + M - 2 HCl - Cl], 18), 182 ([M⁺ - HBr - Br], 100).

B) Darstellung von 1-[(2-Diethylamino)ethyl]-3-methylimidazolin-2-yliden (8)

2,54 g (10 mmol) 1-[(2-Diethylamino)ethyl]-3-methylimidazolium-chlorid-Hydrochlorid (8a) werden in 20 ml THF suspendiert. Anschließend werden 100 ml Ammoniak aufkondensiert. Bei -78°C werden 21 mmol NaH zugesetzt. Die farblose Lösung wird ca. 1 h lang unter Rückfluß gerührt, bis die Gasentwicklung aufhört. Nach Entfernung des Ammoniaks wird mit THF auf 40 ml aufgefüllt und die entstandene 0,25 molare Carbenlösung ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

^{13}C -NMR (100 MHz, THF/ CD_3NO , δ in ppm):

210 (C), 119,1 (H-C=), 118,5 (=C-H), 53,9 (CH_2), 49,2 (CH_2), 46,8 (CH_2), 37,5 (N- CH_3), 11,9 (CH_3).

C) Darstellung von 1-(2'-Diethylaminoethyl)-3-methylimidazolin-2-thion (8b)

Analog zur Darstellung von 1,3-Bis(2-ethoxyethyl)imidazolin-2-thion (7c) werden 80 mg (2,5 mmol) Schwefel mit 1-(2'-Diethylaminoethyl)-3-methylimidazolin-2-yliden-Lösung (8) versetzt. Man erhält (8b) (478 mg, 89% d. Th.) als ein gelbes Öl.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):

6,63 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H, H-C=), 6,49 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H, H-C=), 3,86 (t, $J = 6$ Hz, 2H, Imidazol-N- CH_2), 3,37 (s, 3H, N- CH_3), 2,53 (t, $J = 6$ Hz, 2H, Imidazol-N- CH_2 - CH_2), 2,33 (q, $J = 7$ Hz, 4H, N- CH_2), 0,76 (t, $J = 7$ Hz, 6H, CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):

161,4 (C=S), 117,3 (H-C=), 116,7 (H-C=), 51,0 (Imidazol-N- CH_2), 46,9 (Imidazol-N- CH_2 - CH_2), 45,9 (N- CH_2), 34,5 (N- CH_3), 11,6 (CH_3).

Massenspektrum (GC-MS):

$m/z = 213$ ($[\text{M}^+]$, 13), 141 ($[\text{M}^+ - \text{NEt}_2]$, 13), 113 ($[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{NEt}_2]$, 8), 99 ($[\text{M}^+ - \text{NC}_2\text{H}_4\text{NEt}_2]$, 100), 86 (99), 71 (59), 56 (41), 42 (31).

D) Darstellung von Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)[1-(2-diethylamino-ethyl)-3-methylimidazolin-2-yliden]rhodium (8c)

200 mg (0,4 mmol) Bis[(μ -chloro)(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium] werden in 5 ml THF vorgelegt und unter Rühren langsam mit 3,3 ml (0,8 mmol) einer frisch zubereiteten Lösung von 1-(2-Diethylamino-ethyl)-3-methylimidazolin-2-yliden (8) versetzt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und filtriert.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man (8c) als ein gelbes Öl. Ausbeute: 281 mg (81%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):

6,93 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H, H-C=), 6,72 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H, =C-H), 4,95 (m, 2H, COD-CH), 4,69 (m, 1H, Imidazol- CH_2), 4,29 (m, 1H, Imidazol- CH_2), 4,00 (s, 3H, N- CH_3), 3,29 (m, 1H, COD-CH), 3,18 (m, 1H, COD-CH), 2,97 (m, 1H, Imidazol- CH_2 - CH_2), 2,75 (m, 1H, Imidazol- CH_2 - CH_2), 2,60 (m, 4H, N- CH_2), 2,35 (m, 4H, COD- CH_2), 1,95 (m, 2H, COD- CH_2), 1,8 (m, 2H, COD- CH_2), 1,06 (τ^* , $J = 7$ Hz, 6 H, CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ in ppm):

182,2 (d, $J(\text{Rh}-^{13}\text{C}) = 49,5$ Hz, C-Rh), 121,5 (H-C=), 121,2 (=C-H), 98,37 (COD-CH), 98,1 (COD-CH), 68,1 (COD-CH), 67,3 (COD-CH), 53,8 (Imidazol- CH_2), 49,0 (Imidazol- CH_2 - CH_2), 47,5 (N CH_2), 37,5 (Imidazol- CH_3), 33,3 (COD- CH_2), 32,4 (COD- CH_2), 29,1 (COD- CH_2), 28,3 (COD- CH_2), 12,0 (CH_3).

Beispiel 9

1-(2'-Ethylamino-ethyl)-3-methylimidazolin-2-yliden (9)

A) Darstellung von 1-(2'-Ethylamino-ethyl)-3-methylimidazoliumchlorid-Hydrochlorid (9a)

Zu 7,7 g (50 mmol) 2-Ethylamino-ethylchlorid-Hydrochlorid in 50 ml absolutem Ethanol werden 4,0 g (60 mmol) N-Methylimidazol zugesetzt und das Gemisch 36 h bei nicht mehr als 40°C gerührt. Verwendet man höhere Temperaturen, so findet Eliminierung statt und das so gebildete 1-Methylimidazoliumchlorid läßt sich nur sehr schwer abtrennen. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung im Vakuum eingedampft und das Produkt mit Ether ausgefällt. Nach mehrfachem Waschen mit THF erhält man das Produkt als ein weißes hygroskopisches Pulver. Ausbeute: 9,3 g (83%).

^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ in ppm):

9,31 (s, 1H, $\text{N}_2\text{C}-\text{H}$), 7,85 (m, 1H, N-CH), 7,71 (m, 1H, N-CH), 4,62 (t, $J = 6$ Hz, 2H, Imidazol- CH_2), 3,82 (s, 3H, N- CH_3), 3,38 (t, $J = 6$ Hz, 2H, Imidazol- CH_2 - CH_2), 2,91 (q, $J = 7$ Hz, 2H, N- CH_2), 1,21 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ in ppm):

139.2 (N₂CH), 125.4 (N—CH), 124.1 (N—CH), 47.1 (Imidazol-N—CH₂), 46.7 (N—CH₂CH₂), 43.8 (N—CH₂), 37.5 (N—CH₃), 12.4 (CH₃).

Massenspektrum (FAB):

m/z = 343 ([M⁺ + M — Cl — 2HCl], 18), 154 ([M⁺ — Cl — HCl], 100).

Elementaranalyse (in Gew.-%):

berechnet:

C 42.48; H 7.16; N 18.66; Cl 31.49;

gefunden:

C 41.97; H 7.55; N 18.59; Cl 30.77.

B) Darstellung von 1-(2-Ethylamino-ethyl)-3-methylimidazolin-2-yliden(9)

2.26 g (10 mmol) 1-(2-Ethylamino-ethyl)-3-methylimidazoliumchlorid-Hydrochlorid werden in 20 ml Acetonitril gelöst. 100 ml Ammoniak werden aufkondensiert.

Bei -78°C werden 20 mmol NaH zugesetzt. Sofort setzt eine Gasentwicklung ein. Die farblose Lösung wird ca. 1 h lang unter Rückfluß gerührt, bis die Gasentwicklung aufhört. Nach Entfernen des Ammoniaks wird mit Acetonitril auf 40 ml aufgefüllt und die entstandene 0.25 molare Carbenlösung (9) ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

¹³C-NMR (100 MHz, CH₃CN/CD₃NO, δ in ppm):

210.5 (C=), 120.8 (CH=), 120.6 (CH=), 51.4 (imidazol-N—CH₂), 51.2 (imidazol-NCH₂—CH₂), 44.4 (N—CH₃), 37.9 (N—CH₂), 15.6 (CH₃).

C) Darstellung von 1-(2-Ethylamino-ethyl)-3-methylimidazolin-2-thion(9b)

Zum Reaktionsgemisch wird 320 mg Schwefel zugesetzt und das Reaktionsgefäß gut durchgeschüttelt. Nach 1 h wird von unlöslichen Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält (9b) als ein braunes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

6.72 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H—C=), 6.60 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H—C=), 4.07 (t, J = 6 Hz, 2H, Imidazol-N—CH₂), 3.50 (s, 3H, N—CH₃), 2.91 (t, J = 6 Hz, 2H, Imidazol-N—CH₂—CH₂), 2.59 (q, J = 7 Hz, 2H, N—CH₂), 2.30 (bs, 1H, NH), 0.99 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

162.0 (C=S), 117.4 (H—C=), 117.3 (H—C=), 47.7 (Imidazol-N—CH₂), 47.6 (Imidazol-N—CH₂CH₂), 43.6 (N—CH₂), 34.9 (N—CH₃), 14.9 (CH₃).

Beispiel 10

1,3-Di[(S)-1'-phenylethyl]-imidazolin-2-yliden(10)

A) Darstellung von 1,3-Di[(S)-1'-phenylethyl]imidazoliumchlorid (10a)

11.9 g (100 mmol) (S)-1-Phenylethylamin werden in 100 ml Toluol vorgelegt. Unter intensivem Rühren werden 3.0 g (100 mmol) Paraformaldehyd zugegeben. Eine Erwärmung des Reaktionsgemisches wird mittels eines Wasserbades vermieden. Nach 30 min bei Raumtemperatur wird der Kolben mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt und weitere 11.9 g (100 mmol) (S)-1-Phenylethylamin zugegeben. Unter Kühlung und intensivem Rühren werden langsam 30 ml (100 mmol) einer 3.3 molaren HCl-Lösung zugetropft. Danach wird die Kühlung entfernt, 145 ml (100 mmol) 40%ige wäßrige Glyoxallösung langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 35—40°C gerührt.

Zur Aufarbeitung werden 100 ml Ether und 50 ml gesättigte Natriumcarbonatlösung zugesetzt. Gegebenenfalls wird die sich bildende Emulsion durch Zusatz von etwas Pentan aufgelöst. Die etherische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Ether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Der Rückstand wird in 150 ml Dichlormethan aufgenommen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bleibt ein gelbes Öl zurück, das mehrfach mit Diethylether gewaschen wird. Man erhält das Produkt 10a als ein schwach gelbliches, sehr hygroskopisches Pulver. Ausbeute: 24.5 g (79%). In den NMR-Spektren ist nur ein einziger Signalsatz zu beobachten, dies läßt darauf schließen, daß eine Isomerisierung unterbleibt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

11.02 (s, 1H, N₂C—H), 7.37 (m, 2H, Phenyl-CH), 7.28 (s, 2H, N—CH), 7.21 (m, 3H, Phenyl-CH), 5.52 (q, J = 7 Hz, 2H, R₂C—H), 1.88 (d, J = 7 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

137.9 (N₂CH), 135.9 (p-Phenyl-CH), 129.1 (Phenyl-CH), 129.0 (CR₃), 126.8 (Phenyl-CH), 120.5 (N—CH), 59.5

(N-CH-Ph), 20.45 (CH₃).

Massenspektrum (FAB):

m/z = 589.2 ([M⁺ + M - Cl], 4.14), 277 ([M⁺ - Cl], 100), 173 (13.6), 105 (43.8).

5

B) Darstellung von 1,3-Di[(S)-1'-phenylethyl]-imidazolin-2-yliden (10)

3,12 g (10 mmol) 1,3-Di-(S)-1'-phenylethylimidazoliumchlorid (10a) werden wie allgemein beschrieben in einem Gemisch aus 20 ml THF und 100 ml NH₃ mit 260 mg (10.8 mmol) NaH deprotoniert. Das Substrat ist schwerlöslich und erst im Laufe der Reaktion bildet sich eine klare, gelbe Lösung. Nach dem Entfernen des Ammoniaks wird mit THF auf 40 ml aufgefüllt und die so erhaltene Lösung ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

¹³C-NMR (100 MHz, THF, CD₃NO δ in ppm):

211.2 (C), 144.3 (Phenyl-CR), 128.3, (Phenyl-CH), 127.1 (p-Phenyl-CH), 126.6 (Phenyl-CH), 117.8 (N-CH=), 59.5 (N-CH) 22.3 (CH₃)

15

C) Darstellung von 1,3-Di[(S)-1'-phenylethyl]-imidazol-2-thion (10b)

In einem Schlenckrohr werden 80 mg (2.5 mmol) Schwefel in 10 ml entgastem THF suspendiert. Unter Rühren werden 10 ml (2.5 mmol) 0.25 M Carbenlösung (10) zugetropft und das Reaktionsgemisch eine Stunde lang gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und filtriert. Nach Einengen der Mutterlauge kann das Produkt durch langsames Abkühlen in Form farbloser Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 690 mg (89%).

25

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

7.3–7.1 (überlappende Multipletts, 10H, Ph-CH), 6.53 (s, 2H, =C-H), 6.30 (q, J = 7 Hz, 2H, CH), 1.66 (d, J = 7 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

161.6 (C=S), 140.0 (Ph-CR), 128.41 (Ph-CH), 27.35 (p-Ph-CH), 126.6 (Ph-CH), 114.3 (=CH), 54.7 (CH), 19.1 (CH₃).

30

Elementaranalyse (in Gew.-%):

berechnet:

C 73.99; H 6.54; N 9.08;

gefunden:

C 74.06; H 6.51; N 9.14.

35

D) Darstellung von Pentacarbonyl{1,3-di[(S)-1'-phenylethyl]-imidazolin-2-yliden}wolfram (10c)

In einem Schlenckrohr werden 880 mg (2.5 mmol) Hexacarbonylwolfram in 10 ml entgastem THF vorgelegt. Unter Rühren werden 10 ml (2.5 mmol) 0.25 M Carbenlösung (10) zugetropft und das Reaktionsgemisch einige Stunden lang gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das eventuell noch vorhandene Hexacarbonylwolfram über Nacht bei Raumtemperatur absublimiert.

45

Der Rückstand wird in Methylenchlorid gelöst und filtriert. Nach teilweisem Entfernen des Methylenchlorids unter vermindertem Druck kann das Produkt durch langsames Abkühlen in Form gelber Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 945 mg (63%).

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, δ in ppm):

7.14–7.29 (überlappende Multipletts, 10H, Ph-CH), 6.48 (g, J = 3 Hz, 2H, N-CH-Ph), 6.28 (s, 2H, CH=), 1.55 (d, J = 6.5 Hz, 6H, CH₃).

50

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, δ in ppm):

200.9 (trans-CO), 198.5 (cis-CO), 180.3 (CN₂), 141.2 (p-Ph-CH), 129.4 (Ph-CH), 128.6 (Ph-CR), 127.1 (Ph-CH), 120.4 (=CH), 60.9 (CH), 21.7 (CH₃).

55

E) Darstellung von Chloro(η^4 -1,5-cyclooctadien){1,3-di-[(S)-1'-phenylethyl]-imidazolin-2-yliden}rhodium (10d)

In einem Schlenckrohr werden 200 mg (0.4 mmol) Bis[(μ -chloro)(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium] in 5 ml THF vorgelegt. Zu dieser Lösung werden mittels einer Spritze langsam 3.3 ml (0.8 mmol) Carbenlösung (10) zugegeben.

60

Das Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Durch Zugabe von Pentan wird der Komplex ausgefällt, mit Pentan gewaschen. Durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck erhält man den Komplex als gelbes Pulver. Ausbeute: 327 mg (79%).

65

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, δ in ppm):

7.66–7.25 (überlappende Multipletts, 10H, Ph–CH), 6.91 (g, J = 7 Hz, 1H, N–CH–Ph), 6.89 (q, J = 7 Hz, 1H, N–CH–Ph), 6.82 (d, J = 2 Hz, N–CH=), 6.65 (d, J = 2 Hz, N–CH=), 5.06 (m, 2H, COD–CH), 3.45 (m, 1H, COD–CH), 3.21 (m, 1H, COD–CH), 2.5–2.3 (m, 4H, COD–CH₂), 2.2–1.8 (überlappende Multipletts, 4H, COD–CH₂), 1.91 (d, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.83 (d, J = 7 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

182.0 (d, J(Rh–¹³C) = 51 Hz, Rh–CN₂), 142.2 (Ph–CR), 140.2 (Ph–CR), 128.8 (Ph–CH), 128.6 (Ph–CH), 127.9 (p-Ph–CH), 127.6 (Ph–CH), 126.2 (Ph–CH), 125.8 (p-Ph–CH), 118 (N–CH=), 118.2 (N–CH=), 98.5 (d, J(Rh–H¹³C) = 7 Hz, COD–CH), 98.3 (d, J(Rh–¹³C) = 7 Hz, COD–CH), 68.7 (d, J(Rh–¹³C) = 14 Hz, COD–CH), 67.5 (d, J(Rh–¹³C) = 14 Hz, COD–CH), 59.7 (N–CH), 58.2 (N–CH), 33.0 (COD–CH₂), 32.7 (COD–CH₂), 28.7 (COD–CH₂), 22.8 (CH₃), 20.8 (CH₃).

Massenspektrum (CI):

m/z = 522 ([M⁺], 38), 487 ([M⁺ – Cl], 100), 414 ([M⁺ – COD], 22), 378 ([M⁺ – COD – Cl], 277 (8), 137 (10).

Beispiel 11

1-Methyl-3-(2-diphenylphosphinylethyl)imidazolin-2-yliden (11)

A1) Darstellung von 1-Methyl-3-(2-diphenylphosphorylethyl)imidazolium-iodid (11a)

13,2 g (49,9 mmol) 2-Chlor-1-diphenylphosphorylethan werden unter Zugabe von 7 ml (50 mmol) Triethylamin in einer Mischung aus 50 ml Toluol und 30 ml Ethanol mit 3,4 g (50 mmol) Imidazol umgesetzt. Man kocht 5 h lang unter Rückfluß. Das resultierende 1-Imidazol-2-(diphenylphosphoryl)ethan wird bei Raumtemperatur mit 3,13 ml (50 mmol) Methyljodid quartenisiert. 1-Methyl-3-(2-diphenylphosphinoylethyl)imidazolium-iodid wird durch Zugabe von 100 ml Diethylether ausgefällt und unter vermindertem Druck getrocknet. Es resultieren 15,7 g (65%) (11a) als Monoethanoladdukt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

8,9 (s, 1H, NCHN); 8,0–7,0 (m, 12H; Ph, NCHNCH); 4,5 (m, 2H, NCH₂); 3,6 (s, 3H, NCH₃); 3,2 (m, 2H, CH₂PO); 3,6; 1,1 (EtOH).

¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

136,68 (s, NCHN); 131,72 (d, J_{CP} = 3 Hz), 131,4 (s); 130,10 (d, J_{CP} = 9 Hz), 128,35 (d, J_{CP} = 12 Hz, Ph), 122,66; 122,63 (s, NCHNCH); 43,43 (s, NCH₂); 36,31 (s, NCH₃); 29,97 (d, ¹J_{CP} = 69 Hz, CH₂PO); 50,0; 17,9 (EtOH). ³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 28,47 (s).

Elementaranalyse (C₁₈H₂₀N₂P₁O₁I₁) (in Gew.-%):

berechnet:

C 49,3; H 4,6; N 6,4; I 29,0;

gefunden:

C 47,8; H 4,7; N 6,1; I 29,0.

A2) Reduktion von 1-Methyl-3-(2-diphenylphosphorylethyl)imidazolium-iodid (11a) zu 1-Methyl-3-(2-diphenylphosphoethyl)imidazolium-iodid (11b)

10,0 g (22,8 mmol) 1-Methyl-3-(2-diphenylphosphorylethyl)imidazolium-iodid (11a) in 50 ml Toluol werden mit 20 ml (11,2 g, 97 mmol) Methylchlorosilan und 10 ml Ethanol versetzt und 48 h auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die organische Phase abdekantiert, der weiße Feststoff mit 20 ml Toluol und 20 ml Pentan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es resultieren 9,2 g (11b).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

9,8 (s, 1H, NCHN); 7,5–7,0 (m, 12H; Ph, NCHNCH); 4,4 (m, 2H, NCH₂); 3,95 (s, 3H, NCH₃); 2,8 (m, 2H, CH₂P).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ in ppm):

137,5 (s, NCHN); 132,2 (d), 129,2 (s); 128,6 (d), 127,9 (d, Ph), 123,4; 122,2 (s, NCHNCH); 47,2 (d, ²J_{CP} = 20 Hz, NCH₂); 36,5 (s, NCH₃); 28,8 (d, ¹J_{CP} = 8 Hz, CH₂P). ³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, δ in ppm): – 19,8 (s).

B) Darstellung von 1-Methyl-3-(2-diphenylphosphinoethyl)imidazolin-2-yliden (11)

Gemäß dem allgemeinen Beispiel werden 10 mmol des unter Punkt 11A2) erhaltenen Salzes (11b) in einer Mischung aus Ammoniak/THF mittels 11 mmol NaH deprotoniert. Nach Entfernen des Ammoniak resultiert eine spektroskopisch reine Lösung des freien 1-Methyl-3-(2-diphenylphosphinylethyl)imidazolin-2-yliden (11) in THF.

¹³C-NMR (100 MHz, THF/d₅-THF inlet, δ in ppm):

217,3 (s, NCN); 132,1 (d), 129,4 (s); 128,6 (d), 127,6 (d, Ph), 122,3; 121,3 (s, NCHNCH); 48,2 (d, ²J_{CP} = 20 Hz, NCH₂); 37,5 (s, NCH₃); 29,1 (d, ¹J_{CP} = 18 Hz, CH₂P).

³¹P-NMR (161,9 MHz, THF/d₈-THF inlet, δ in ppm):
19,5 (s).

Vergleichsbeispiel

Darstellung von 1'3-Di-(S)-1'-phenylethylimidazolin-2-yliden ohne Ammoniakzugabe

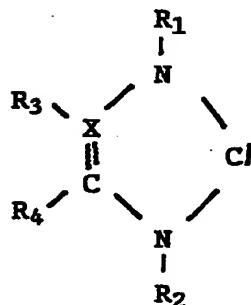
3,12 g (10 mmol) 1,3-Di-(S)-1'-phenylethylimidazoliumchlorid werden in 200 THF suspendiert. Unter Luftausschluß werden 260 mg (10,8 mmol) NaH sowie eine Spatelspitze Kalium-tert.-butylat zugesetzt. Eine geringfügige Gasentwicklung setzt ein. Im weiteren Verlauf der Reaktion beginnt das NaH mit dem Startmaterial zu verklumpen, und die Reaktion kommt zum Stillstand. Beim langsamen Erwärmen der Suspension verfärbt sich das Reaktionsgemisch über gelb nach braun. Immer noch sind wesentliche Bestandteile des Startmaterials als ein Klumpen auf dem Boden des Reaktionskolbens vorhanden. Nach 3 h Rühren bei 45°C wird eine Probe der Reaktionslösung unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in ein NMR-Rohr mit Nitromethan-d₆ Inlet verbracht und NMR-spektroskopisch untersucht. Ein kompliziertes Gemisch nicht zuzuordnender Signale ist zu beobachten.

Ähnliche Beobachtungen ergeben sich, wenn das Imidazoliumsalz zunächst in THF gekocht wird, bis es in ein dünnflüssiges Öl übergeht, und erst dann NaH zugesetzt wird.

Eine Deprotonierung mit Kalium-tert.-butylat in Acetonitril führt zu keinem nennenswerten Umsatz. Bei der versuchten Deprotonierung mit NaH in Acetonitril sind Nebenreaktionen durch Deprotonierung des Acetonitrils zu beobachten, die zu einer Dunkelbraunfärbung des Reaktionsgemisches führen.

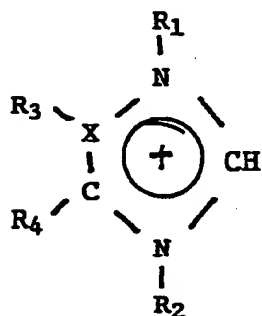
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Carbene der allgemeinen Formel I



I

worin R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, geradkettige, verzweigte oder cyclische, unsubstituierte oder substituierte C₁–C₁₀-Alkyl, C₂–C₅-Alkyliden-, C₂–C₅-Alkylidin-, C₇–C₁₉-Aralkyl- oder C₆–C₁₄-Arylreste bedeuten, R³ und R⁴ auch für Wasserstoff stehen können oder gemeinsam anellierte, substituierte oder unsubstituierte Reste mit 3–7 Kohlenstoffatomen bilden, X für Kohlenstoff oder für Stickstoff steht, wobei R³ entfällt, wenn X Stickstoff bedeutet, durch Umsetzung von Azoliumsalzen der allgemeinen Formel II

A⁻

II

worin R¹, R², R³ und R⁴ die für die allgemeine Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen und A⁻ für Halogenid-, Pseudohalogenid-, Borat-, Phosphat-, Carboxylat-Ionen und Metallkomplex-Anionen steht, mit einem Deprotonierungsreagenz in reinem flüssigen Ammoniak oder in reinem organischen Amin oder in einer Mischung aus flüssigem Ammoniak oder einem organischen Amin und einem organischen polaraprotischen Lösungsmittel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte, geradkettige, verzweigte oder cyclische, unsubstituierte

oder substituierte C_1-C_6 -Alkyl-, C_2-C_4 -Alkyliden-, C_2-C_4 -Alkylidin-, C_7-C_{10} -Aralkyl- oder Phenylreste bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß A^- in der allgemeinen Formel II für ein Tetraphenylborat-, Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Acetat-, Tetracarbonylcobaltat-, Hexafluoroferrat(III)-, Tetrachloroferrat(III)-, Tetrachloroaluminat- oder Tetrachloropalladat(II)-Ion steht. 5

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 , R^3 und R^4 in den allgemeinen Formeln I und II Reste darstellen, die durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Amin-, Nitro-, Nitril-, Isonitril-, Ether-, Alkohol-, Aldehyd- oder Ketogruppen, Carbonsäurederivate, insbesondere Ester oder Amide, halogenierte, insbesondere fluorierte oder perfluorierte Kohlenwasserstoffreste, Kohlenhydrat-, Phosphan-, Phosphanoxid-, Phosphansulfid-, Phospholreste, Phosphitderivate, aliphatische oder aromatische Sulfonsäurederivate, deren Salze, Ester oder Amide, Silylfunktionen, Borylgruppen oder heterocyclische Substituenten substituiert sind. 10

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß einer der beiden Reste R^1 oder R^2 durch ein Azoliumsalz oder einen Pyridinring substituiert ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Amin ein primäres C_1-C_4 -Alkylamin, insbesondere Methylamin oder Ethylamin, verwendet wird. 15

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei -75 bis $0^\circ C$, bevorzugt bei -50 bis $-20^\circ C$ und insbesondere bei -50 bis $-30^\circ C$ durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches polar aprotisches Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril verwendet wird, wobei das Volumenverhältnis von Ammoniak oder organischem Amin zum polaraprotischen Lösungsmittel 1 : 0,01 bis 1 : 100, bevorzugt 1 : 0,1 bis 1 : 10 und insbesondere 1 : 0,2 beträgt. 20

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Deprotonierungsreagenzien Metallhydride, bevorzugt Natriumhydrid, Metallamide, bevorzugt Kaliumamid, Metallalkoholate, Metallcarboxylate, Carbonylmetallate oder Hydrido-(carbonyl)metallate in mindestens stöchiometrischer Menge, bevorzugt mit 10%igem molarem Überschuß, bezogen auf das Azoliumsalz der Formel II, eingesetzt werden. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -